

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 21 May 2001 (21.05.01)	<b>Applicant's or agent's file reference</b> NAE19990226PC
<b>International application No.</b> PCT/EP00/08195	<b>Priority date</b> (day/month/year) 08 September 1999 (08.09.99)
<b>International filing date</b> (day/month/year) 22 August 2000 (22.08.00)	
<b>Applicant</b> HUBER, Sylvia et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

02 April 2001 (02.04.01)

☐

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was☐

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Olivia TEFY

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 10 DEC 2001

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>NAE19990226PC</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP00/08195</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>22/08/2000</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>08/09/1999</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C07C29/149</b>		
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  <b>02/04/2001</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>06.12.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   <b>Europäisches Patentamt</b> <b>D-80298 München</b> <b>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d</b> <b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Heibl, C</b>  <b>Tel. Nr. +49 89 2399 8331</b> 

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-25                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-7                      eingegangen am                      13/11/2001    mit Schreiben vom    12/11/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                  Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08195

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-7
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

**Zu Punkt V-----**

(Die verwendete Numerierung (D1,D2...) der zum Stand der Technik ermittelten Dokumente entspricht der Reihenfolge ihrer Auflistung im Internationalen Recherchenbericht.)

D7 - DE-A 195 05 347

D8 - DD-A 256 515

Neuheit (Art. 33(2) PCT)

Ein Verfahren zur Hydrierung von **organischen Carbonylverbindungen** in Gegenwart von auf Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid basierenden Katalysatoren, denen pulverförmiges **Kupfer** oder pulverförmiger **Zement** oder beides zugesetzt ist, ist in keinem der zum Stand der Technik zitierten Dokumente vorbeschrieben und somit neu.

Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT)

Die der Anmeldung zugrunde liegende Aufgabe kann in der Bereitstellung eines für die katalytische Hydrierung von Carbonylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen beliebiger chemischer Natur geeigneten, aktiven Formkörper-Hydrierkatalysator mit **hoher mechanischer Stabilität** gesehen werden.

Die anmeldungsgemäße Lösung ist im wesentlichen charakterisiert durch ein Hydrierverfahren, bei dem durch Beimischung von metallischem Kupferpulver oder Zementpulver hergestellte Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid (= Trägermaterial und Aktivkomponente) eingesetzt werden.

Hydrierkatalysatoren auf der Basis von Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid für die Hydrierung von **organischen Carbonylverbindungen** (z.B. Carbonsäureestern) sind an sich bereits bekannt, vgl. z.B. D5 und D6.

Andererseits war auch bereits bekannt, daß chemisch gleichartig zusammengesetzte, zur **Hydrierung von Kohlenmonoxid** oder Kohlenmonoxid-haltigen Gasen eingesetzte Katalysatoren durch Zusatz von Metallpulvern, wie Cu- Pulver oder aber auch von Zement in ihrer mechanischen Stabilität/Festigkeit verbessert werden können, vgl. D2, D7 und D8.

Die Verwendung von Zement bei der Herstellung von mechanisch stabilen auf CuO/ZnO basierenden Katalysatoren ist aus D2 bekannt, vgl. D2 das gesamte Dokument, insb. Seite 1, Zeilen 5-7, Seite 2, Zeilen 5-9 sowie die Beispiele. Der Zusatz von Metallpulver, insb. metallischem Kupferpulver, bei der Herstellung von Katalysatoren mit hoher mechanischer Festigkeit ist ferner in dem in der vorliegenden Beschreibung zitierten relevanten Stand der Technik, D7 bzw. D8, offenbart, vgl. D7, insb. Seite 2, Zeilen 46-49, Seite 3, Zeilen 3-5, Beispiele 3 und 4; D8, gesamtes Dokument. (Vgl. auch den in D7 auf Seite 1, Zeilen 23-30 angegebenen Stand der Technik bzgl. des Zement-Zusatzes.)

Auch die D1 nennt im übrigen Zement als bevorzugtes Bindematerial für die Herstellung von Hydrierkatalysatoren, vgl. D1, Seite 2, Zeile 125 - Seite 3, Zeile 14, Beispiel 6.

Es stellt sich nun die Frage ob, der Fachmann den aus z.B. D2, D7 bzw. D8 bekannten stabilisierenden Zusatz für Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid/Zinkoxid/ Aluminiumoxid zur CO-Hydrierung auch für die ansonsten chemisch gleichartigen Hydrierkatalysatoren für organischen Carbonylverbindungen als mögliche, eine höhere mechanische Festigkeit verleihende Modifikation angesehen hätte. Zwar könnte man einwenden, daß das zu hydrierende Substrat, nämlich organische Carbonylverbindung einerseits und Kohlenmonoxid andererseits, jeweils in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften in beiden Fällen grundverschieden ist, sodaß der dadurch abgehalten wäre, die Lehre der D2, D7 und D8 bezüglich der mechanischen Stabilität (einer eher "äußerlichen" Katalysatoreigenschaft) bei der vorliegenden Aufgabenstellung in Erwägung zu ziehen. Auf die Substratverschiedenheit scheint es jedoch bei den zur Diskussion stehenden Hydrierverfahren gar nicht anzukommen. Dies wird durch die Tatsache belegt, daß - wie auch von der Anmelderin anerkannt - sowohl bei der Hydrierung von organischen Carbonylverbindungen (Carbonsäureestern) wie auch bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid, bis auf den Cu-Pulver bzw. Zement-Zusatz, **gleichartige** Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid/Zinkoxid/ Aluminiumoxid **katalytisch wirksam** sind.

Gerade weil zur Hydrierung von organischen Carbonylverbindungen wie auch von Kohlenmonoxid offensichtlich chemisch gleichartige, d.h. gleiche Aktivkomponenten aufweisende Katalysatoren geeignet sind, war es nach diesseitiger Auffassung für den Fachmann durchaus naheliegend, mit Aussicht auf Erfolg, die mechanische Formfestigkeit auch von für die Hydrierung von organischen Carbonylverbindungen

gedachten Kupferoxid/Zinkoxid/ Aluminiumoxid-Katalysatoren durch den Zusatz von Cu-Pulver bzw. Zement zu verbessern zu suchen. Zumindest ist nicht ersichtlich, was den Fachmann davon abgehalten haben könnte.

Es ist somit nicht erkennbar, wie angesichts des gegebenen Standes der Technik für das beanspruchte Hydrierverfahren gemäß den Ansprüchen 1-7 eine erfinderischen Tätigkeit begründet werden könnte (Art. 33(3) PCT).

PCT/EP00/08195  
BASF Aktiengesellschaft

12. November 2001  
NAE19990226PC IB/RI/cl

### Neue Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Hydrierung einer mindestens eine Carbonylgruppe aufweisenden organischen Verbindung, bei dem die organische Verbindung in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Formkörper in Kontakt gebracht wird, der herstellbar ist gemäß einem Verfahren, in dem
- 10 (i) ein oxidisches Material, umfassend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bereitgestellt wird,
- (ii) dem oxidischen Material pulverförmiges metallisches Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon zugegeben wird, und
- (iii) das aus (ii) resultierende Gemisch zu einem Formkörper verformt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Material
- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von  $60 \leq x \leq 80$ , vorzugsweise  $65 \leq x \leq 75$  Gew.-%,
- 20 (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von  $15 \leq y \leq 35$ , vorzugsweise  $20 \leq y \leq 30$  Gew.-% und
- (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von  $2 \leq z \leq 20$ , bevorzugt  $3 \leq z \leq 7$  Gew.-%,
- 25 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei gilt:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , insbesondere  $95 \leq x + y + z \leq$



100, wobei Zement nicht dem oxidischen Material im obigen Sinne zuge-rechnet wird, umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das pul-  
5 verformige metallische Kupfer oder der pulverförmige Zement oder das  
Gemisch davon in einem Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
10 die Korngröße des pulverförmigen Kupfers und des pulverförmigen Ze-  
ments im Bereich von 0,1 bis 1000 µm liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 dem oxidischen Material oder dem aus (ii) resultierendem Gemisch Graphit  
in einem Anteil im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-  
gewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 die organische Verbindung eine Carbonsäure, ein Carbonsäureester, ein  
Carbonsäureanhydrid oder ein Lacton ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische  
Verbindung Adipinsäure oder ein Adipinsäureester ist.

0.2.0050/50543/YA

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/17934 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 29/149,  
B01J 23/80

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08195

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. August 2000 (22.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 42 895.6 8. September 1999 (08.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUBER, Sylvia  
[DE/DE]; Jungenheimer Strasse 12g, 64673 Zwingenberg  
(DE). SPRAGUE, Michael, Jolyon [GB/DE]; Lachner  
Str. 3, 68161 Mannheim (DE). BREITSCHIEDL, Boris  
[DE/DE]; Trifelsring 61a, 67117 Limburgerhof (DE).  
WULFF-DÖRING, Joachim [DE/DE]; Hanns-Fay-Str.  
4, 67227 Frankenthal (DE). HESSE, Michael [DE/DE];

Weinbietstr. 10, 67549 Worms (DE). PINKOS, Rolf  
[DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE).  
LIANG, Shelue [CN/DE]; Rhein-Haardt-Bahn-Str.  
2, 67071 Ludwigshafen (DE). KUMBERGER, Otto  
[DE/DE]; Rennershofstr. 18, 68163 Mannheim (DE).  
WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Str. 5d, 67227  
Frankenthal (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR HYDROGENATING CARBONYL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON CARBONYLVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for hydrogenating an organic compound which has at least one carbonyl group. According to said method, the organic compound is brought into contact with a shaped body in the presence of hydrogen, said shaped body being produced according to a method in which: (i) an oxidic material containing copper oxide, zinc oxide and aluminium oxide is prepared; (ii) powder-form metallic copper or powder-form cement or a mixture thereof is added to said oxidic material; and (iii) the mixture resulting from (ii) is moulded into a shaped body.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Hydrierung einer mindestens eine Carbonylgruppe aufweisenden organischen Verbindung, bei dem die organische Verbindung in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Formkörper in Kontakt gebracht wird, der herstellbar ist gemäß einem Verfahren, in dem (i) ein oxidisches Material, umfassend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bereitgestellt wird, (ii) dem oxidischen Material pulverförmiges metallisches Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemische davon zugegeben wird, und (iii) das aus (ii) resultierende Gemisch zu einem Formkörper verformt wird.

WO 01/17934 A1

---

## Katalysator und Verfahren zur Hydrierung von Carbonylverbindungen

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von organischen Verbindungen, die mindestens eine Carbonylgruppe aufweisen, unter  
10 Verwendung eines Katalysators, der sich unter anderem dadurch auszeichnet, daß bei seiner Herstellung Kupferpulver oder Zement zugegeben werden. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung den Katalysator an sich sowie ganz allgemein die Verwendung von Kupfer- oder Zementpulver bei der Herstellung von Katalysatoren mit hoher Selektivität und gleichzeitig hoher Stabilität.

15

Die katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen wie beispielsweise Carbonsäuren oder Carbonsäureestern nimmt in den Produktionssträngen der chemischen Grundstoffindustrie eine bedeutende Stellung ein.

20 Die katalytische Hydrierung von Carbonylverbindungen wie z. B. Carbonsäureestern wird in technischen Verfahren fast ausschließlich in Festbettreaktoren durchgeführt. Als Festbettkatalysatoren werden, neben Katalysatoren vom Raney-Typ, vor allem geträgerte Katalysatoren, beispielsweise Kupfer-, Nickel- oder Edelmetall-Katalysatoren verwendet.

25

Die US 3,923,694 beschreibt beispielsweise einen Katalysator vom Typ Kupferoxid / Zinkoxid / Aluminiumoxid. Der Nachteil dieses Katalysators besteht darin, daß er während der Reaktion mechanisch nicht ausreichend stabil ist und daher relativ schnell zerfällt. Daraus resultiert ein Aktivitätsverlust und ein Aufbau von

Differenzdruck über den Reaktor durch die zerfallenden Katalysator-Formkörper. In der Folge muß die Anlage vorzeitig abgestellt werden.

- Die DE 198 09 418.3 beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung einer Carbonylverbindung in Gegenwart eines Katalysators, der einen Träger, der vornehmlich Titandioxid enthält, und als Aktivkomponente Kupfer oder ein Gemisch aus Kupfer mit mindestens einem der Metalle, ausgewählt aus der Gruppe Zink, Aluminium, Cer, einem Edelmetall und einem Metall der VIII. Nebengruppe, umfaßt, wobei die Kupferoberfläche maximal  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Bevorzugte Trägermaterialien sind Mischungen aus Titandioxid mit Aluminiumoxid oder Zirkonoxid oder Aluminiumoxid und Zirkonoxid. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Katalysatormaterial unter Zusatz von metallischem Kupferpulver verformt.
- Die DE-A 195 05 347 beschreibt ganz allgemein ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatortabletten mit hoher mechanischer Festigkeit, wobei dem zu tablettierenden Material ein Metallpulver oder ein Pulver einer Metall-Legierung zugegeben wird. Unter anderem wird als Metallpulver Aluminiumpulver oder Kupferpulver zugegeben. Bei der Zugabe von Aluminiumpulver wird bei einem Kupferoxid / Zinkoxid / Aluminiumoxid-Katalysator allerdings ein Formkörper erhalten, der eine schlechtere Seitendruckfestigkeit aufweist, als ein Formkörper, der ohne Zusatz von Aluminiumpulver hergestellt wurde, und der erfindungsgemäße Formkörper zeigte bei seiner Verwendung als Katalysator eine schlechtere Konvertierungsaktivität als Katalysatoren, die ohne Zusatz von Aluminiumpulver hergestellt wurden. Ebenfalls offenbart ist dort ein Hydrierkatalysator aus  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{CuO}$ , dem bei der Herstellung unter anderem Cu-Pulver zugemischt wurde. Über die Selektivität oder die Aktivität sind in dieser Schrift jedoch keine Angaben gemacht.

Die DD 256 515 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Synthesegas, wobei Katalysatoren auf der Basis von Cu / Al / Zn eingesetzt werden, die durch gemeinsame Vermahlung und Verpillung mit metallischem Kupferpulver gewonnen werden. Das Hauptaugenmerk liegt bei dem beschriebenen Verfahren auf der Herstellung von Gemischen aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoholen, wobei eine Verfahrensführung gewählt wird, in dem der Reaktionsreaktor im oberen Schichtdrittel einen Katalysator enthält, der einen höheren Anteil an Kupferpulver aufweist, und im unteren Drittel einen Katalysator enthält, der einen geringeren Anteil an Kupferpulver aufweist.

10

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren und einen Katalysator bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen und Verfahren zur katalytischen Hydrierung von Carbonylverbindungen sowie Katalysatoren bereitzustellen, wobei die Katalysatoren sowohl hohe mechanische Stabilität als auch hohe Hydrieraktivität aufweisen.

15

Es wurde gefunden, daß eine Ausführungsform der Tablettierung, bei der einem getrockneten oxidischen Material, das Trägermaterial und Aktivkomponente aufweist und Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid umfaßt, metallisches Kupferpulver oder Zementpulver oder ein Gemisch davon beigemischt wird, sowohl zu hohen Aktivitäten und Selektivitäten sowie zu einer hohen Stabilität des Formkörpers, der als Katalysator eingesetzt wird, führt.

20

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung einer mindestens eine Carbonylgruppe aufweisenden organischen Verbindung, bei dem die organische Verbindung in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Formkörper in Kontakt gebracht wird, der herstellbar ist gemäß einem Verfahren, in dem

25

- (i) ein oxidisches Material, umfassend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bereitgestellt wird,
- (ii) dem oxidischen Material pulverförmiges metallisches Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon zugegeben wird, und
- 5 (iii) das aus (ii) resultierende Gemisch zu einem Formkörper verformt wird.

In bevorzugten Ausführungsformen werden die erfindungsgemäßen Formkörper als Voll-, Tränk-, Schalen- und Fällkatalysatoren eingesetzt.

- 10 Als Trägermaterial wird im erfindungsgemäßen Katalysator bevorzugt ein Gemisch aus Aluminiumoxid, Zinkoxid und gegebenenfalls Zink-Aluminium-Spinell eingesetzt. Hinsichtlich der Herstellung des Trägermaterials existieren keine besonderen Beschränkungen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wäßrige Lösung, die Zinknitrat und
- 15 Aluminiumnitrat enthält, mit Soda zur Reaktion gebracht und die entstehende Suspension filtriert und getrocknet, besonders bevorzugt in einem weiteren Schritt noch calciniert.

- Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator zeichnet sich
- 20 dadurch aus, daß die Aktivkomponente Kupfer und die Aktivkomponente Zink auf das verwendete Trägermaterial aufgebracht wird, wobei bzgl. der Aufbringungsmethode keinerlei Beschränkungen existieren.

Insbesondere kommen folgende Aufbringungsmethoden in Betracht:

25

- A) Aufbringung eine Kupfersalzlösung und einer Zinksalzlösung oder einer Lösung, enthaltend Kupfer- und Zinksalz, in einer oder mehreren Tränkstufen auf den vorgefertigten Träger. Der Träger wird im Anschluß an die Trängung getrocknet und gegebenenfalls calciniert.

- 5 A1) Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der der Träger entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.
- 10 A2) Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und gegebenenfalls zu calcinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn der Träger mit einer größeren Kupfermenge und/oder einer größeren Zinkmenge beaufschlagt werden soll.
- 15 A3) Bevorzugt wird das anorganische Trägermaterial bei der Tränkung als vorgeformte Masse eingesetzt, beispielsweise als Pulver, Kugeln, Stränge oder Tabletten. Besonders bevorzugt wird der Einsatz als Pulver.
- 20 B) Fällung einer Kupfersalzlösung und einer Zinksalzlösung oder einer Lösung, enthaltend Kupfer- und Zinksalz, auf den vorgefertigten Träger. Dieser liegt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform als Pulver in einer wäßrigen Suspension vor.
- 25 B1) In einer Ausführungsform (I) wird eine Kupfersalzlösung und eine Zinksalzlösung oder eine Lösung, enthaltend Kupfer- und Zinksalz, bevorzugt mit Sodalösung, gefällt. Als Vorlage wird eine wäßrige Suspension des Trägermaterials verwendet.
- 30 B2) In einer weiteren Ausführungsform (II) kann der Fällkatalysator in einem Mehr-Stufen-Prozeß hergestellt werden. Dabei wird in einer ersten Stufe ein Pulver gemäß den Angaben aus A3) hergestellt und getrocknet. Dieses Pulver wird in eine wäßrige Suspension überführt

und als Vorlage äquivalent zu der in Ausführungsform (I) beschriebenen Verfahrensführung eingesetzt.

Ausgefällte Niederschläge, die aus A) oder B) resultieren, werden in üblicher Weise  
5    filtriert und vorzugsweise alkalifrei gewaschen, wie dies beispielsweise in der DE  
198 09 418.3 beschrieben ist.

Sowohl die Endprodukte aus A) als auch die aus B) werden bei Temperaturen von  
50 bis 150 °C, vorzugsweise bei 120 °C getrocknet und im Anschluß ggf.  
10    vorzugsweise 2 Stunden bei im allgemeinen 200 bis 600 °C, insbesondere bei 300  
bis 500 °C calciniert.

Als Ausgangssubstanzen für A) und/oder B) können prinzipiell alle in den bei der  
Aufbringung verwendeten Lösungsmitteln löslichen Cu(I) und/oder Cu(II)-Salze,  
15    wie beispielsweise Nitrate, Carbonate, Acetate, Oxalate oder Ammonium-  
Komplexe, und analoge Zinksalze verwendet werden. Besonders bevorzugt für  
Verfahren gemäß A) und B) wird Kupfernitrat eingesetzt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das oben beschriebene getrocknete und  
20    gegebenenfalls calcinierte Pulver bevorzugt zu Tabletten, Ringen, Ringtabletten,  
Extrudaten, Wabenkörpern oder ähnlichen Formkörpern verarbeitet. Hierfür sind  
sämtliche aus dem Stand der Technik geeigneten Verfahren denkbar.

Die Zusammensetzung des oxidischen Material ist im allgemeinen so beschaffen,  
25    daß der Anteil an Kupferoxid im Bereich von 40 bis 90 Gew.-%, der Anteil an  
Zinkoxid im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% und der Anteil an Aluminiumoxid im  
Bereich bis zu 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe  
der oben genannten oxidischen Bestandteile, liegt, wobei diese drei Oxide  
zusammen mindestens 80 Gew.-% des oxidischen Materials nach Calcinierung



darstellen, wobei Zement nicht dem oxidischen Material in obigem Sinne zugerechnet wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein  
5 Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das oxidische Material

- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von  $60 \leq x \leq 80$ , vorzugsweise  $65 \leq x \leq 75$  Gew.-%,
- (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von  $15 \leq y \leq 35$ , vorzugsweise  $20 \leq y \leq 30$  Gew.-% und  
10
- (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von  $2 \leq z \leq 20$ , bevorzugt  $3 \leq z \leq 7$  Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei gilt:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , insbesondere  $95 \leq x + y + z \leq 100$ ,  
15 wobei Zement nicht dem oxidischen Material im obigen Sinne zugerechnet wird, umfaßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß als Additiv vor der Formgebung dem oxidischen  
20 Material pulverförmiges Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon zugesetzt wird.

Im allgemeinen wird dem oxidischen Material pulverförmiges Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von  
25 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das pulverförmige metallische Kupfer oder der pulverförmige Zement oder das Gemisch davon in einem Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.

Die Korngröße des Kupferpulvers oder des Zementpulvers liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 500  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 300  $\mu\text{m}$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Kupferpulver und Zementpulver mit einer Korngrößenverteilung verwendet, bei der mindestens 45%, bevorzugt mindestens 70%, besonders bevorzugt mindestens 90% der Kupfer- oder Zementpartikel Korngrößen im Bereich 10 bis 100  $\mu\text{m}$  besitzen.

Die Korngrößen werden mit einem Partikelgrößenmeßgerät vom Typ „HELOS 12KA/LA“ der Firma SYMPATEC bestimmt. Das SYMPATEC HELOS-System basiert auf dem optischen Prinzip der Laserbeugung zur schnellen Analyse von Partikelgrößenverteilungen in Suspensionen, Emulsionen, Aerosolen und Sprays.

Das Meßsystem HELOS besteht aus einer optischen Anordnung, bei der Laser, Strahlaufweiter, Meßstelle, Sammellinse und Multielement-Fotodetektor nacheinander in der optischen Achse angeordnet sind. Die im Strahlengang nachgeordnete Sammellinse bündelt die durch die Partikel entstehenden Fraunhoferschen Beugungsspektren und bildet sie auf den im Brennpunkt zentrisch angeordneten Multielement-Fotodetektor ab. In Abhängigkeit von der vorliegenden Partikelgrößenverteilung entsteht eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung, deren Energiedichte mit der Entfernung vom Zentrum abnimmt und deren Verlauf von der Anzahl und der Größe der im Meßvolumen erfaßten Partikel bestimmt wird. Mit dem aus 31 halbkreisförmigen Ringen

bestehenden Multielement-Detektor wird die Intensitätsverteilung aufgenommen, in spannungsproportionale Werte umgeformt, in einem nachgeschalteten Rechner zwischengespeichert und zur weiteren Auswertung übernommen. Aus den gemessenen Intensitäten läßt sich durch Lösen eines linearen Gleichungssystems  
5 die zugehörige Partikelgrößenverteilung errechnen.

Die Oberfläche des Kupferpulvers oder Zementpulvers, bestimmt nach der BET-Methode, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 20 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 10 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,5  
10 m<sup>2</sup>/g.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Korngröße des pulverförmigen Kupfers und des pulverförmigen Zements im Bereich von 0,1 bis  
15 1000 µm und die BET-Oberfläche im Bereich 0,01 bis 20 m<sup>2</sup>/g liegt.

Als Zement wird vorzugsweise ein Tonerdezement eingesetzt. Besonders bevorzugt besteht der Tonerdezement im wesentlichen aus Aluminiumoxid und Calciumoxid, und besonders bevorzugt besteht er aus ungefähr 75 bis 85 Gew.-%  
20 Aluminiumoxid und ungefähr 15 bis 25 Gew.-% Calciumoxid. Ferner kann ein Zement auf Basis Magnesiumoxid/Aluminiumoxid, Calciumoxid/Siliciumoxid und Calciumoxid/Aluminiumoxid/Eisenoxid verwendet werden

Insbesondere kann das oxidische Material in einem Anteil von höchstens 10  
25 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, mindestens eine weitere Komponente aufweisen, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und Pt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem oxidischen Material vor dem Verformen zum Formkörper zusätzlich zu dem Kupferpulver oder dem Zementpulver oder dem Gemisch davon Graphit  
5 zugesetzt. Vorzugsweise wird soviel Graphit zugegeben, daß die Verformung zu einem Formkörper besser durchgeführt werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform werden 0,5 bis 5 Gew.-% Graphit, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben. Dabei ist es gleichgültig, ob Graphit dem oxidischen Material vor oder nach oder gleichzeitig mit dem  
10 Kupferpulver oder dem Zementpulver oder dem Gemisch davon zugesetzt wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet, ist, daß dem oxidischen Material oder dem aus (ii) resultierendem Gemisch Graphit in einem Anteil im Bereich von 0,5  
15 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher auch einen Formkörper, umfassend

20 ein oxidisches Material, das

- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von  $60 \leq x \leq 80$ , vorzugsweise  $65 \leq x \leq 75$  Gew.-%,
- (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von  $15 \leq y \leq 35$ , vorzugsweise  $20 \leq y \leq 30$  Gew.-% und
- 25 (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von  $2 \leq z \leq 20$ , bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei gilt:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , insbesondere  $95 \leq x + y + z \leq 100$  umfaßt,

metallisches Kupferpulver oder Zementpulver oder ein Gemisch davon mit einem  
5 Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, und

Graphit mit einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials,

wobei die Summe der Anteile aus oxidischem Material, metallischem  
10 Kupferpulver oder Zementpulver oder einem Gemisch davon und Graphit mindestens 95 Gew.-% des Formkörpers ergeben.

Nach Zugabe des Kupferpulvers oder des Zementpulvers oder des Gemischs davon und gegebenenfalls Graphit zu dem oxidischen Material wird der im  
15 Anschluß an die Verformung erhaltene Formkörper gegebenenfalls mindestens einmal calciniert über eine Zeit von im allgemeinen 0,5 bis 10 h, bevorzugt 0,5 bis 2 Stunden. Die Temperatur bei diesem mindestens einen Calcinierschritt liegt im allgemeinen im Bereich von 200 bis 600 °C, bevorzugt im Bereich von 250 bis 500 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 300 bis 400 °C.

20

Im Falle der Formgebung mit Zementpulver kann es vorteilhaft sein, den vor der Calcinierung erhaltenen Formkörper mit Wasser zu befeuchten und anschließend zu trocknen.

25 Bei Einsatz als Katalysator in der oxidischen Form wird der Formkörper vor Beschickung mit der Hydrierlösung mit reduzierenden Gasen, beispielsweise Wasserstoff, vorzugsweise Wasserstoff-Inertgasgemischen, insbesondere Wasserstoff/Stickstoffgemischen bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 500 °C,

bevorzugt im Bereich von 150 bis 350 °C und insbesondere im Bereich von 180 bis 200 °C vorreduziert. Bevorzugt wird dabei ein Gemisch mit einem Wasserstoffanteil im Bereich von 1 bis 100 Vol.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 Vol.-% verwendet.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäße Formkörper vor dem Einsatz als Katalysator in an sich bekannter Weise durch Behandlung mit reduzierenden Medien aktiviert. Das Aktivieren erfolgt entweder vorab in einem Reduktionsofen oder nach dem Einbau im Reaktor. Ist der Katalysator vorab im  
10 Reduktionsofen aktiviert worden, wird er in den Reaktor eingebaut und direkt unter Wasserstoffdruck mit der Hydrierlösung beschickt.

Bevorzugtes Einsatzgebiet der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper ist die Hydrierung von Carbonylgruppen aufweisenden  
15 organischen Verbindungen im Festbett. Andere Ausführungsformen wie beispielsweise die Wirbelreaktion mit in auf- und abwirbelnder Bewegung befindlichem Katalysatormaterial ist jedoch ebenfalls möglich. Die Hydrierung kann in der Gasphase oder in der Flüssigphase durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Hydrierung in flüssiger Phase durchgeführt, beispielsweise in Riesel- oder  
20 Sumpffahrweise.

Bei Arbeiten in Rieselfahrweise läßt man das flüssige, die zu hydrierende Carbonylverbindung enthaltende Edukt in dem Reaktor, der unter Wasserstoffdruck steht, über das in diesem angeordnete Katalysatorbett rieseln, wobei sich auf dem  
25 Katalysator ein dünner Flüssigkeitsfilm ausbildet. Dagegen wird beim Arbeiten in Sumpffahrweise Wasserstoffgas in den mit der flüssigen Reaktionsmischung gefluteten Reaktor eingeleitet, wobei der Wasserstoff das Katalysatorbett in aufsteigenden Gasperlen passiert.

In einer Ausführungsform wird die zu hydrierende Lösung im geraden Durchgang über die Katalysatorschüttung gepumpt. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Teil des Produkts nach Durchgang durch den Reaktor als Produktstrom kontinuierlich abgezogen und ggf. durch einen  
5 zweiten Reaktor, wie oben definiert, geleitet. Der andere Teil des Produkts wird zusammen mit frischem, die Carbonylverbindung enthaltendem Edukt dem Reaktor erneut zugeführt. Diese Verfahrensweise wird im folgenden als Kreislauffahrweise bezeichnet.

- 10 Wird als Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Rieselfahrweise gewählt, ist hierbei die Kreislauffahrweise bevorzugt. Weiter bevorzugt wird in Kreislauffahrweise unter Verwendung eines Haupt- und Nachreaktors gearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Hydrierung von Carbonylverbindungen wie z. B. Aldehyden und Ketonen, Carbonsäuren, Carbonsäureestern oder  
15 Carbonsäureanhydriden zu den entsprechenden Alkoholen, wobei aliphatische und cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte Carbonylverbindungen bevorzugt sind. Bei aromatischen Carbonylverbindungen kann es zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte durch Hydrierung des aromatischen Kerns kommen. Die  
20 Carbonylverbindungen können weitere funktionelle Gruppen wie Hydroxy- oder Aminogruppen tragen. Ungesättigte Carbonylverbindungen werden in der Regel zu den entsprechenden gesättigten Alkoholen hydriert. Der Begriff "Carbonylverbindungen", wie er im Rahmen der Erfindung verwendet wird, umfaßt alle Verbindungen, die eine C=O-Gruppe aufweisen, einschließlich Carbonsäuren und  
25 deren Derivaten. Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr als zwei Carbonylverbindungen gemeinsam hydriert werden. Ferner kann auch die einzelne, zu hydrierende Carbonylverbindung mehr als eine Carbonylgruppe enthalten.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrierung aliphatischer Aldehyde, Hydroxyaldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Anhydride, Lactone und Zucker eingesetzt.

- 5 Bevorzugte aliphatische Aldehyde sind verzweigte und unverzweigte gesättigte und/oder ungesättigte aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Aldehyde, wie sie beispielsweise durch Oxosynthese aus linearen oder verzweigten Olefinen mit interner oder terminaler Doppelbindung erhältlich sind. Ferner können auch oligomere Verbindungen, die auch mehr als 30 Carbonylgruppen enthalten, hydriert werden.

10

Als Beispiel für aliphatische Aldehyde sind zu nennen:

- Formaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Valeraldehyd, 2-Methylbutyraldehyd, 3-Methylbutyraldehyd (Isovaleraldehyd), 2,2-Dimethylpropionaldehyd (Pivalinaldehyd), Capronaldehyd, 2-Methylvaleraldehyd, 3-Methyl-  
15 valeraldehyd, 4-Methylvaleraldehyd, 2-Ethylbutyraldehyd, 2,2-Dimethylbutyraldehyd, 3,3-Dimethylbutyraldehyd, Caprylaldehyd, Caprinaldehyd, Glutardialdehyd.

- Neben den genannten kurzkettigen Aldehyden sind insbesondere auch langkettige  
20 aliphatische Aldehyde geeignet, wie sie beispielsweise durch Oxosynthese aus linearen  $\alpha$ -Olefinen erhalten werden können.

Besonders bevorzugt sind Enalisierungsprodukte, wie z. B. 2-Ethylhexenal, 2-Methylpentenal, 2,4-Diethyloctenal oder 2,4-Dimethylheptenal.

25

- Bevorzugte Hydroxyaldehyde sind C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Hydroxyaldehyde, wie sie beispielsweise durch Aldolreaktion aus aliphatischen und cycloaliphatischen Aldehyden und Ketonen mit sich selbst oder Formaldehyd zugänglich sind. Beispiele sind 3-Hydroxypropanal, Dimethylolethanal, Trimethylolethanal (Pentaerythritol), 3-  
30 Hydroxybutanal (Acetaldol), 3-Hydroxy-2-ethylhexanal (Butylaldol), 3-Hydroxy-2-methylpentanal (Propienaldol), 2-Methylolpropanal, 2,2-Dimethylolpropanal, 3-



Hydroxy-2-methylbutanal, 3-Hydroxypentanal, 2-Methylolbutanal, 2,2-Dimethylolbutanal, Hydroxypivalinaldehyd. Besonders bevorzugt sind Hydroxypivalinaldehyd (HPA) und Dimethylolbutanal (DMB).

- 5    Bevorzugte Ketone sind Aceton, Butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Cyclohexanon, Isophoron, Methylisobutylketon, Mesityloxid, Acetophenon, Propiophenon, Benzophenon, Benzalacetone, Dibenzalacetone, Benzalacetophenon, 2,3-Butandione, 2,4-Pentandione, 2,5-Hexandione und Methylvinylketon.
- 10   Darüber hinaus können Carbonsäuren und Derivate davon, vorzugsweise solche mit 1-20 C-Atomen umgesetzt werden. Insbesondere sind die folgenden zu nennen:

- Carbonsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Trimethylelessigsäure ("Pivalinsäure"), Capronsäure,
- 15   Önanthensäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linsäure, Linsäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Phenylelessigsäure, o-Toluylsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, o-Chlorbenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, o-Nitrobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure,
- 20   Anthranilsäure, p-Aminobenzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure;

- Carbonsäureester, wie z. B. die C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester der oben genannten Carbonsäuren,
- 25   insbesondere Methylformiat, Essigester, Buttersäurebutylester, Phthalsäure-, Isophthalsäure-, Terephthalsäure-, Adipinsäure-, Maleinsäuredialkylester wie z. B. die Dimethylester dieser Säuren, (Meth)acrylsäuremethylester, Butyrolacton, Caprolacton und Polycarbonsäureester, wie z. B. Polyacryl- und Polymethacrylsäureester und deren Copolymere und Polyester, wie z. B. Polymethyl-
- 30   methacrylat, Terephthalsäureester und andere technische Kunststoffe, wobei hier

insbesondere Hydrogenolysen, also die Umsetzung von Estern zu den entsprechenden Säuren und Alkoholen, durchgeführt werden;

Fette;

5

Carbonsäureanhydride, wie z. B. die Anhydride der oben genannten Carbonsäuren, insbesondere Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid;

10 Carbonsäureamide, wie z. B. Formamid, Acetamid, Propionamid, Stearamid, Terephthalsäureamid.

Ferner können auch Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder Aminosäuren, wie z. B. Glycin, Alanin, Prolin und Arginin, und

15 Peptide umgesetzt werden.

Als besonders bevorzugte organische Verbindungen werden gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren, Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride oder Lactone oder Gemische aus zwei oder mehr davon hydriert.

20

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die organische Verbindung eine Carbonsäure, ein Carbonsäureester, ein Carbonsäureanhydrid oder ein Lacton ist.

25 Beispiele dieser Verbindungen sind unter anderem Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Adipinsäure, 6-Hydroxycapronsäure, 2-Cyclododecylpropionsäure, die Ester der vorgenannten Säuren wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester. Weitere Beispiele sind  $\gamma$ -Butyrolacton und Caprolacton.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die organische Verbindung Adipinsäure oder ein Adipinsäureester ist.

5

Die zu hydrierende Carbonylverbindung kann dem Hydrierungsreaktor allein oder als Gemisch mit dem Produkt der Hydrierungsreaktion zugeführt werden, wobei dies in unverdünnter Form oder unter Verwendung von zusätzlichem Lösungsmittel geschehen kann. Als zusätzliches Lösungsmittel eignen sich insbesondere Wasser, Alkohole wie Methanol, Ethanol und der Alkohol, der unter den Reaktionsbedingungen entsteht. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, THF und NMP, besonders bevorzugt ist Wasser.

15

Die Hydrierung sowohl in Sumpf- als auch in Rieselfahrweise, wobei jeweils bevorzugt in Kreislauffahrweise gearbeitet wird, führt man im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 350 °C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 300 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 270 °C und einem Druck im Bereich von 3 bis 350 bar, bevorzugt im Bereich von 5 bis 330 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 300 bar durch.

20

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren in Verfahren zur Herstellung von Hexandiol und/oder Caprolacton eingesetzt, wie sie in DE 196 07 954, DE 196 07 955, DE 196 47 348 und DE 196 47 349 beschrieben sind.

25

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden hohe Umsätze und Selektivitäten erzielt. Gleichzeitig weisen die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine hohe chemische

und mechanische Stabilität auf. Von besonderer Bedeutung ist hierbei das vorteilhafte Abriebsverhalten, das sich in niedrigen Abriebswerten äußert.

5 Ganz allgemein betrifft die vorliegende Erfindung daher die Verwendung von pulverförmigem metallischem Kupfer oder von pulverförmigem Zement oder eines Gemisches davon als Zusatz bei der Herstellung eines Katalysators zur Erhöhung sowohl der mechanischen Stabilität als auch der Aktivität und der Selektivität des Katalysators.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Verwendung, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Katalysator als Aktivkomponente Kupfer umfaßt.

15 Die mechanische Stabilität von Festkörperkatalysatoren und speziell der erfindungsgemäßen Katalysatoren wird beschrieben durch die Parameter Abrieb und Seitendruckfestigkeit.

20 Die Seitendruckfestigkeit wurde im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bestimmt mit einem Gerät des Typs „Z 2.5/T 919“ der Firma Zwick (Ulm), der Abrieb nach ASTM Designation D 4058-81. Sowohl bei den reduzierten als auch bei den gebrauchten Katalysatoren wurden die Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um eine Re-Oxidation der Katalysatoren zu vermeiden.

In den folgende Beispielen soll die Erfindung näher beschrieben werden.

25

#### Beispiele

**Beispiel 1: Herstellung des Katalysators 1****Herstellung des Trägers**

- 5 Zu 649 g einer gut gerührten wäßrigen Lösung von Zinknitrat mit einem Zink-Gehalt von 14,5 Gew.-% wurden 450 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  zugegeben und das Gemisch mit Wasser auf ein Volumen von 1,25 l gebracht, um das Aluminiumsalz in Lösung zu bringen (Lösung A). In einem separaten Gefäß wurden 474 g wasserfreies Soda in Wasser gelöst und die Lösung auf 2 l mit Wasser aufgefüllt.
- 10 (Lösung B).

- Lösung A und Lösung B wurden auf 50 °C erhitzt und über getrennte Leitungen in ein Fällgefäß, das eine auf 50 °C erhitzte, gut gerührte Lösung von 20 g  $\text{NaHCO}_3$  in 350 ml Wasser enthielt, geleitet. Hierbei wurde durch entsprechende
- 15 Einstellung der Zufuhrgeschwindigkeiten der Lösungen A und B der pH-Wert innerhalb von ca. 3 Minuten auf 6,8 gebracht. Unter Konstanthaltung des pH-Wertes bei 6,8 und der Temperatur bei 50 °C wurde die gesamte Lösung A mit Soda zur Reaktion gebracht. Die so gebildete Suspension wurde anschließend 3 Stunden lang nachgerührt, wobei der pH-Wert durch gelegentliche Zugabe von
- 20 verdünnter Salpetersäure bei 6,8 gehalten wurde. Die Suspension wurde filtriert und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis der Nitratgehalt des Waschwassers < 10 ppm betrug. Der Filterkuchen wurde 16 h lang bei 120 °C getrocknet und anschließend 1 h lang bei 425 °C calciniert.

25 **Herstellung des Katalysators**

Ein Gemisch aus 432 g einer salpetersauren Kupfernitratlösung mit einem Kupfergehalt von 15,5 Gew.-% und 95 g einer salpetersauren Zinknitratlösung mit

einem Zink-Gehalt von 14,5 Gew.-% wurde mit Wasser auf 500 ml verdünnt und auf 70 °C erwärmt. Unter Rühren wurden 25,1 g des oben beschriebenen pulverförmigen calcinierten Trägers während ca. 5 Minuten langsam zugegeben und die so erhaltene milchige Suspension 15 Minuten lang gerührt (Suspension C).

5

In einem separaten Gefäß wurden 474 g wasserfreies Soda in Wasser gelöst und die Lösung auf 2 l mit Wasser aufgefüllt und auf 70 °C erhitzt (Lösung D). Suspension C und Lösung D wurden über getrennte Leitungen in ein Fällgefäß, das mit einem Rührer versehen war und 350 ml auf 70 °C erhitztes Wasser  
10 enthielt, geleitet. Hierbei wurde durch entsprechende Einstellung der Zufuhrgeschwindigkeiten der Suspension C und Lösung D der pH-Wert auf 7,4 gebracht.

Unter Konstanthaltung des pH-Wertes bei 7,4 und der Temperatur bei 70 °C  
15 wurde die gesamte Suspension C mit Soda zur Reaktion gebracht. Die so gebildete Suspension wurde anschließend 2 Stunden lang nachgerührt, wobei der pH-Wert durch gelegentliche Zugabe von verdünnter Salpetersäure bzw. Sodalösung D bei 7,4 gehalten wurde. Die Suspension wurde filtriert und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis der Nitratgehalt des Waschwassers  
20 < 10 ppm betrug.

Der Filterkuchen wurde 16 h lang bei 120 °C getrocknet und anschließend 1 h lang bei 430 °C calciniert. Das so erhaltene braunschwarze Katalysatorpulver wurde mit 1,5 Gew.-% Graphit und 5 Gew.-% Kupferpulver (Typ FFL Nr. 10914  
25 der Norddeutschen Affinerie mit einer BET-Oberfläche von 0,23 m<sup>2</sup>/g und einer Partikelgrößenverteilung, bei der 92% der Partikel im Größenbereich 10 bis 100 µm liegen) gemischt und zu Tabletten von 3 mm Durchmesser und 3 mm Höhe verpreßt. Die Tabletten wurden schließlich 1 h lang bei 330 °C calciniert.

Der so hergestellte Katalysator hat die chemische Zusammensetzung 66 % CuO / 24 % ZnO / 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 5 % Cu. Die Seitendruckfestigkeit und der Abrieb im oxidischen und reduzierten Zustand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5    **Beispiel 2:    Hydrierung von Adipinsäuredimethylester an Katalysator 1**

Adipinsäuredimethylester wurde kontinuierlich in Rieselfahrweise mit Rückführung (Verhältnis Zulauf/Rückführung = 10/1) bei einer Belastung von 0,5 kg/(l\*h), einem Druck von 240 bar und Reaktionstemperaturen von 200 °C bzw.  
10    220 °C in einem senkrechten Rohrreaktor, der mit 200 ml Katalysator 1 gefüllt war, hydriert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 14 Tage. GC-analytisch wurden im Reaktorausstrag bei 200 °C bzw. 220°C Esterumsätze von 99 % bzw. 100 %, Hexandiol-Anteile von 57 % bzw. 62 % und Methanol-Gehalte von 30 % bzw. 31 % detektiert. Nach Ausbau war der Katalysator noch voll erhalten und  
15    wies eine hohe mechanische Stabilität auf. Seitendruckfestigkeit und Abrieb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind nochmals in Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Beispiel 3:    Herstellung von Katalysator 2**

20

Die Herstellung von Katalysator 2 erfolgte analog der von Katalysator 1 in Beispiel 1, jedoch wurden 10 % Kupferpulver der Firma Schlenck vom Typ Unicoat 2845 mit einer BET-Oberfläche von 2,34 m<sup>2</sup>/g und einer Partikelgrößenverteilung, bei der 77% der Partikel im Größenbereich 10 bis 100  
25    µm liegen, zugesetzt und die Tabletten bei 400 °C calciniert.

Der so hergestellte Katalysator hat die chemische Zusammensetzung 63 % CuO / 22 % ZnO / 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 10 % Cu. Die Seitendruckfestigkeit und der Abrieb im oxidischen und reduzierten Zustand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5    **Beispiel 4:    Hydrierung von Adipinsäuredimethylester an Katalysator 2**

Adipinsäuredimethylester wurde kontinuierlich in Rieselfahrweise mit Rückführung (Verhältnis Zulauf / Rückführung = 10/1) bei einer Belastung von 0,5 kg/(l\*h), einem Druck von 240 bar und Reaktionstemperaturen von 200 °C bzw. 10    220 °C in einem senkrechten Rohrreaktor, der mit 200 ml Katalysator 2 gefüllt war, hydriert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 14 Tage. GC-analytisch wurden im Reaktorausstrag bei 200 °C bzw. 220 °C Esterumsätze von jeweils 98 %, Hexandiol-Anteile von 55 % bzw. 59 % und Methanol-Gehalte von 26 % bzw. 28 % detektiert. Nach Ausbau war der Katalysator noch voll erhalten und wies 15    eine hohe mechanische Stabilität auf. Seitendruckfestigkeit und Abrieb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind nochmals in Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Beispiel 5:**

20

Die Herstellung von Katalysator 3 erfolgte analog der von Katalysator 2 in Beispiel 3, jedoch wurden 5 % Secarzement Typ 80 der Fa. Lafarge mit einer BET-Oberfläche von 7,5 m<sup>2</sup>/g und einer Partikelgrößenverteilung, bei der 49% der Partikel im Größenbereich 10 bis 100 µm liegen, zugesetzt. Die Tabletten wurden 25    6 h lang befeuchtet, an der Luft getrocknet und anschließend 2 h bei 400°C calciniert.



Der so hergestellte Katalysator hat die chemische Zusammensetzung 66 % CuO / 24 % ZnO / 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 5 % Zement. Die Seitendruckfestigkeit und der Abrieb im oxidischen und reduzierten Zustand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5    **Beispiel 6:    Hydrierung von Adipinsäuredimethylester an Katalysator 3**

Adipinsäuredimethylester wurde kontinuierlich in Rieselfahrweise mit Rückführung (Verhältnis Zulauf / Rückführung = 10/1) bei einer Belastung von 0,5 kg/(l\*h), einem Druck von 240 bar und Reaktionstemperaturen von 200 °C  
10    bzw. 220 °C in einem senkrechten Rohrreaktor, der mit 200 ml Katalysator 3 gefüllt war, hydriert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 14 Tage. GC-analytisch wurde im Reaktorausstrag bei 200 °C bzw. 220 °C Esterumsätze von 94 % bzw. 97 %, Hexandiol-Anteile von 50 % bzw. 57 % und Methanol-Gehalte von 26 % bzw. 28 % detektiert. Nach Ausbau war der Katalysator noch voll erhalten und wies  
15    eine hohe mechanische Stabilität auf. Seitendruckfestigkeit und Abrieb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind nochmals in Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Beispiel 7:    Herstellung eines Vergleichskatalysators**

20

Es wurde der Katalysator aus Beispiel 1 aus US 3 923 694 exakt nachgestellt. Der so hergestellte Katalysator hatte die chemische Zusammensetzung 70 % CuO / 25 % ZnO / 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Seitendruckfestigkeit und der Abrieb im oxidischen und reduzierten Zustand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

25

### Beispiel 8: Hydrierung von Adipinsäuredimethylester am Vergleichskatalysator

Adipinsäuredimethylester wurde kontinuierlich in Rieselfahrweise mit Rückführung (Verhältnis Zulauf / Rückführung = 10/1) bei einer Belastung von 0,5 kg/(l\*h), einem Druck von 240 bar und Reaktionstemperaturen von 200 °C bzw. 220 °C in einem senkrechten Rohrreaktor, der mit 200 ml des Vergleichskatalysators gefüllt war, hydriert. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 14 Tage. GC-analytisch wurde im Reaktorausstrag bei 200 °C bzw. 220 °C Esterumsätze von 92% bzw. 96%, Hexandiol-Anteile von 48 % bzw. 58 % und Methanol-Gehalte von 25 % bzw. 28 % detektiert. Nach Ausbau war der Katalysator zwar noch voll erhalten, die mechanische Stabilität hatte aber deutlich nachgelassen. Seitendruckfestigkeit und Abrieb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

15

Tabelle 1

Katalysator	Seitendruckfestigkeit (oxidisch) / kg	Abrieb (oxidisch) / Gew.-%	Seitendruckfestigkeit (reduziert) / kg	Abrieb (reduziert) / Gew.-%	Seitendruckfestigkeit (nach Ausbau) / kg	Abrieb (nach Ausbau) / Gew.-%
Katalysator 1	5,5	3,2	3,9	1,2	4,3	1,8
Katalysator 2	18,2	1,5	6,7	2,0	2,0	3,9
Katalysator 3	6,3	2,3	3,9	3,5	4,0	1,2
Vergleichskatalysator	12,1	0,4	4,8	12,3	3,8	94,5

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren 1 bis 3 im reduzierten Zustand und nach Ausbau eine deutlich höhere mechanische Stabilität, insbesondere wesentlich geringere Abriebswerte, zeigen als der Vergleichskatalysator.

5

Die Daten in der folgenden Tabelle 2 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren signifikant höhere Hydrieraktivitäten, d. h. höhere Umsätze an Adipinsäuredimethylester bei 200 °C bzw. 220 °C aufweisen als der Vergleichskatalysator, sowie auch tendenziell höherer Wertproduktselektivitäten, d. h. Gehalte an den Zielprodukten Hexandiol und Methanol im Austrag.

10

Tabelle 2

Katalysator	Reaktionstemperatur / °C	Umsatz Adipinsäuredimethylester / %	Hexandiolgehalt im Austrag / %	Methanolgehalt im Austrag / %
Katalysator 1	200	99	57	30
	220	100	62	31
Katalysator 2	200	98	55	26
	220	98	59	28
Katalysator 3	200	94	50	26
	220	97	57	28
Vergleichskatalysator	200	92	48	25
	220	96	58	28

5

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Hydrierung einer mindestens eine Carbonylgruppe aufweisenden organischen Verbindung, bei dem die organische Verbindung in  
10 Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Formkörper in Kontakt gebracht wird, der herstellbar ist gemäß einem Verfahren, in dem
- (i) ein oxidisches Material, umfassend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bereitgestellt wird,
  - (ii) dem oxidischen Material pulverförmiges metallisches Kupfer oder  
15 pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon zugegeben wird, und
  - (iii) das aus (ii) resultierende Gemisch zu einem Formkörper verformt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische  
20 Material
- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von  $60 \leq x \leq 80$ , vorzugsweise  $65 \leq x \leq 75$  Gew.-%,
  - (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von  $15 \leq y \leq 35$ , vorzugsweise  $20 \leq y \leq 30$  Gew.-% und
  - 25 (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von  $2 \leq z \leq 20$ , bevorzugt  $3 \leq z \leq 7$  Gew.-%,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei gilt:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , insbesondere  $95 \leq x + y + z$

$\leq 100$ , wobei Zement nicht dem oxidischen Material im obigen Sinne zugerechnet wird, umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das  
5 pulverförmige metallische Kupfer oder der pulverförmige Zement oder das  
Gemisch davon in einem Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
10 die Korngröße des pulverförmigen Kupfers und des pulverförmigen  
Zements im Bereich von 0,1 bis 1000  $\mu\text{m}$  liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
dem oxidischen Material oder dem aus (ii) resultierendem Gemisch Graphit  
15 in einem Anteil im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
die organische Verbindung eine Carbonsäure, ein Carbonsäureester, ein  
20 Carbonsäureanhydrid oder ein Lacton ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische  
Verbindung Adipinsäure oder ein Adipinsäureester ist.
- 25 8. Formkörper, umfassend  
ein oxidisches Material, das

- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von  $60 \leq x \leq 80$ ,  
vorzugsweise  $65 \leq x \leq 75$  Gew.-%,
- (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von  $15 \leq y \leq 35$ , vorzugsweise  $20 \leq y \leq 30$  Gew.-% und
- 5 (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von  $2 \leq z \leq 20$ ,  
bevorzugt  $3 \leq z \leq 7$  Gew.-%,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach  
Calcinierung, wobei gilt:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , insbesondere  $95 \leq x + y + z \leq 100$  umfaßt,
- 10 metallisches Kupferpulver oder Zementpulver oder ein Gemisch davon mit  
einem Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht des oxidischen Materials, und
- Graphit mit einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht des oxidischen Materials,
- 15 wobei die Summe der Anteile aus oxidischem Material, metallischem  
Kupferpulver oder Zementpulver oder einem Gemisch davon und Graphit  
mindestens 95 Gew.-% des Formkörpers ergeben.
9. Verwendung von pulverförmigem metallischem Kupfer oder von  
20 pulverförmigem Zement oder eines Gemisches davon als Zusatz bei der  
Herstellung eines Katalysators zur Erhöhung sowohl der mechanischen  
Stabilität als auch der Aktivität und der Selektivität des Katalysators.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der  
25 Katalysator als Aktivkomponente Kupfer umfaßt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08195

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C29/149 B01J23/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 281 112 A (MARKINA) 12 July 1972 (1972-07-12) example 6 page 2, line 125 -page 3, line 14	8,9
Y	----	1,6
X	FR 2 352 588 A (CATALYSE SOC PROD FRANCAIS) 23 December 1977 (1977-12-23) claim 1	8
X	EP 0 217 513 A (ICI PLC) 8 April 1987 (1987-04-08) table 1 page 3, line 12 - line 17	8
A	EP 0 296 734 A (ICI PLC) 28 December 1988 (1988-12-28) ----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2000

Date of mailing of the international search report

03/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08195

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 523 818 A (ENGELHARD CORP) 20 January 1993 (1993-01-20) claim 1	1,6
A	US 5 334 779 A (KUO YEONG-JEN) 2 August 1994 (1994-08-02)	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1281112 - A	12-07-1972	BE 747357 A	17-08-1970
		DE 2012430 A	07-10-1971
		FR 2086782 A	31-12-1971
FR 2352588 A	23-12-1977	BE 854657 A	16-11-1977
		BR 7703474 A	14-03-1978
		DE 2723520 A	15-12-1977
		GB 1544356 A	19-04-1979
		IT 1143666 B	22-10-1986
		JP 1272719 C	11-07-1985
		JP 52146792 A	06-12-1977
		JP 59048141 B	24-11-1984
		MX 5054 E	08-03-1983
		NL 7705901 A	30-11-1977
		US 4126581 A	21-11-1978
EP 0217513 A	08-04-1987	AT 46626 T	15-10-1989
		AU 583940 B	11-05-1989
		AU 6172886 A	05-03-1987
		CA 1269360 A	22-05-1990
		DE 3665819 D	02-11-1989
		DK 410586 A	01-03-1987
		IN 172330 A	12-06-1993
		IN 172192 A	01-05-1993
		JP 2049272 C	25-04-1996
		JP 7077611 B	23-08-1995
		JP 62053740 A	09-03-1987
		NO 863476 A, B,	02-03-1987
		NZ 217270 A	28-11-1989
		US 4788175 A	29-11-1988
		ZA 8606183 A	30-12-1987
EP 0296734 A	28-12-1988	DE 3863986 A	05-09-1991
		DK 343188 A	23-12-1988
		JP 1027645 A	30-01-1989
		US 4863894 A	05-09-1989
EP 0523818 A	20-01-1993	AT 99189 T	15-01-1994
		AT 145890 T	15-12-1996
		CA 2026275 A	18-04-1991
		DE 69005581 D	10-02-1994
		DE 69005581 T	07-07-1994
		DE 69029331 D	16-01-1997
		DE 69029331 T	12-06-1997
		EP 0424069 A	24-04-1991
		EP 0522669 A	13-01-1993
		JP 3186349 A	14-08-1991
		US 5155086 A	13-10-1992
		US 5345005 A	06-09-1994
US 5334779 A	02-08-1994	CA 2162731 A, C	08-12-1994
		CN 1124933 A	19-06-1996
		DE 69401816 D	03-04-1997
		DE 69401816 T	12-06-1997
		EP 0701479 A	20-03-1996
		ES 2098149 T	16-04-1997
		JP 8510686 T	12-11-1996
		SG 47904 A	17-04-1998

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5334779 A		WO 9427721 A	08-12-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08195

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C29/149 B01J23/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 281 112 A (MARKINA) 12. Juli 1972 (1972-07-12) Beispiel 6 Seite 2, Zeile 125 - Seite 3, Zeile 14	8,9
Y		1,6
X	FR 2 352 588 A (CATALYSE SOC PROD FRANCAIS) 23. Dezember 1977 (1977-12-23) Anspruch 1	8
X	EP 0 217 513 A (ICI PLC) 8. April 1987 (1987-04-08) Tabelle 1 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 17	8
A	EP 0 296 734 A (ICI PLC) 28. Dezember 1988 (1988-12-28)	
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 523 818 A (ENGELHARD CORP) 20. Januar 1993 (1993-01-20) Anspruch 1	1,6
A	US 5 334 779 A (KUO YEONG-JEN) 2. August 1994 (1994-08-02)	

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1281112 A	12-07-1972	BE 747357 A DE 2012430 A FR 2086782 A	17-08-1970 07-10-1971 31-12-1971
FR 2352588 A	23-12-1977	BE 854657 A BR 7703474 A DE 2723520 A GB 1544356 A IT 1143666 B JP 1272719 C JP 52146792 A JP 59048141 B MX 5054 E NL 7705901 A US 4126581 A	16-11-1977 14-03-1978 15-12-1977 19-04-1979 22-10-1986 11-07-1985 06-12-1977 24-11-1984 08-03-1983 30-11-1977 21-11-1978
EP 0217513 A	08-04-1987	AT 46626 T AU 583940 B AU 6172886 A CA 1269360 A DE 3665819 D DK 410586 A IN 172330 A IN 172192 A JP 2049272 C JP 7077611 B JP 62053740 A NO 863476 A, B, NZ 217270 A US 4788175 A ZA 8606183 A	15-10-1989 11-05-1989 05-03-1987 22-05-1990 02-11-1989 01-03-1987 12-06-1993 01-05-1993 25-04-1996 23-08-1995 09-03-1987 02-03-1987 28-11-1989 29-11-1988 30-12-1987
EP 0296734 A	28-12-1988	DE 3863986 A DK 343188 A JP 1027645 A US 4863894 A	05-09-1991 23-12-1988 30-01-1989 05-09-1989
EP 0523818 A	20-01-1993	AT 99189 T AT 145890 T CA 2026275 A DE 69005581 D DE 69005581 T DE 69029331 D DE 69029331 T EP 0424069 A EP 0522669 A JP 3186349 A US 5155086 A US 5345005 A	15-01-1994 15-12-1996 18-04-1991 10-02-1994 07-07-1994 16-01-1997 12-06-1997 24-04-1991 13-01-1993 14-08-1991 13-10-1992 06-09-1994
US 5334779 A	02-08-1994	CA 2162731 A, C CN 1124933 A DE 69401816 D DE 69401816 T EP 0701479 A ES 2098149 T JP 8510686 T SG 47904 A	08-12-1994 19-06-1996 03-04-1997 12-06-1997 20-03-1996 16-04-1997 12-11-1996 17-04-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5334779 A		WO 9427721 A	08-12-1994

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

Patent- u. Rechtsanwälte  
Galileiplatz 1, München

11. Dez. 2001

PCT  
Bear.

4

An:

ISENBRUCK, Günter  
BARDEHLE PAGENBERG DOST  
ALTENBURG GEISSLER ISENBRUCK  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
D-68165 Mannheim  
ALLEMAGNE

JPER  
(28 Monate)

12. DEZ. 2001  
08. 01. 2002  
Bear.

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS  
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

06.12.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
NAE19990226PC

## WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP00/08195

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
22/08/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
08/09/1999

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde

Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfitzner, G

Tel. +49 89 2399-8032



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990226PC	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08195	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 08/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C29/149		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  02/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  06.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Heibl, C  Tel. Nr. +49 89 2399 8331  



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-25                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-7                      eingegangen am                      13/11/2001    mit Schreiben vom                      12/11/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08195

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-7
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

**Zu Punkt V-----**

(Die verwendete Numerierung (D1,D2...) der zum Stand der Technik ermittelten Dokumente entspricht der Reihenfolge ihrer Auflistung im Internationalen Recherchenbericht.)

D7 - DE-A 195 05 347

D8 - DD-A 256 515

Neuheit (Art. 33(2) PCT)

Ein Verfahren zur Hydrierung von **organischen Carbonylverbindungen** in Gegenwart von auf Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid basierenden Katalysatoren, denen pulverförmiges **Kupfer** oder pulverförmiger **Zement** oder beides zugesetzt ist, ist in keinem der zum Stand der Technik zitierten Dokumente vorbeschrieben und somit neu.

Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT)

Die der Anmeldung zugrunde liegende Aufgabe kann in der Bereitstellung eines für die katalytische Hydrierung von Carbonylgruppen aufweisenden organischen Verbindungen beliebiger chemischer Natur geeigneten, aktiven Formkörper-Hydrierkatalysator mit **hoher mechanischer Stabilität** gesehen werden.

Die anmeldungsgemäße Lösung ist im wesentlichen charakterisiert durch ein Hydrierverfahren, bei dem durch Beimischung von metallischem Kupferpulver oder Zementpulver hergestellte Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid (= Trägermaterial und Aktivkomponente) eingesetzt werden.

Hydrierkatalysatoren auf der Basis von Kupferoxid/Zinkoxid/Aluminiumoxid für die Hydrierung von **organischen Carbonylverbindungen** (z.B. Carbonsäureestern) sind an sich bereits bekannt, vgl. z.B. D5 und D6.

Andererseits war auch bereits bekannt, daß chemisch gleichartig zusammengesetzte, zur **Hydrierung von Kohlenmonoxid** oder Kohlenmonoxid-haltigen Gasen eingesetzte Katalysatoren durch Zusatz von Metallpulvern, wie Cu- Pulver oder aber auch von Zement in ihrer mechanischen Stabilität/Festigkeit verbessert werden können, vgl. D2, D7 und D8.

Die Verwendung von Zement bei der Herstellung von mechanisch stabilen auf CuO/ZnO basierenden Katalysatoren ist aus D2 bekannt, vgl. D2 das gesamte Dokument, insb. Seite 1, Zeilen 5-7, Seite 2, Zeilen 5-9 sowie die Beispiele. Der Zusatz von Metallpulver, insb. metallischem Kupferpulver, bei der Herstellung von Katalysatoren mit hoher mechanischer Festigkeit ist ferner in dem in der vorliegenden Beschreibung zitierten relevanten Stand der Technik, D7 bzw. D8, offenbart, vgl. D7, insb. Seite 2, Zeilen 46-49, Seite 3, Zeilen 3-5, Beispiele 3 und 4; D8, gesamtes Dokument. (Vgl. auch den in D7 auf Seite 1, Zeilen 23-30 angegebenen Stand der Technik bzgl. des Zement-Zusatzes.)

Auch die D1 nennt im übrigen Zement als bevorzugtes Bindematerial für die Herstellung von Hydrierkatalysatoren, vgl. D1, Seite 2, Zeile 125 - Seite 3, Zeile 14, Beispiel 6.

Es stellt sich nun die Frage ob, der Fachmann den aus z.B. D2, D7 bzw. D8 bekannten stabilisierenden Zusatz für Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid/Zinkoxid/ Aluminiumoxid zur CO-Hydrierung auch für die ansonsten chemisch gleichartigen Hydrierkatalysatoren für organischen Carbonylverbindungen als mögliche, eine höhere mechanische Festigkeit verleihende Modifikation angesehen hätte. Zwar könnte man einwenden, daß das zu hydrierende Substrat, nämlich organische Carbonylverbindung einerseits und Kohlenmonoxid andererseits, jeweils in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften in beiden Fällen grundverschieden ist, sodaß der dadurch abgehalten wäre, die Lehre der D2, D7 und D8 bezüglich der mechanischen Stabilität (einer eher "äußerlichen" Katalysatoreigenschaft) bei der vorliegenden Aufgabenstellung in Erwägung zu ziehen. Auf die Substratverschiedenheit scheint es jedoch bei den zur Diskussion stehenden Hydrierverfahren gar nicht anzukommen. Dies wird durch die Tatsache belegt, daß - wie auch von der Anmelderin anerkannt - sowohl bei der Hydrierung von organischen Carbonylverbindungen (Carbonsäureestern) wie auch bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid, bis auf den Cu-Pulver bzw. Zement-Zusatz, **gleichartige** Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid/Zinkoxid/ Aluminiumoxid **katalytisch wirksam** sind.

Gerade weil zur Hydrierung von organischen Carbonylverbindungen wie auch von Kohlenmonoxid offensichtlich chemisch gleichartige, d.h. gleiche Aktivkomponenten aufweisende Katalysatoren geeignet sind, war es nach diesseitiger Auffassung für den Fachmann durchaus naheliegend, mit Aussicht auf Erfolg, die mechanische Formfestigkeit auch von für die Hydrierung von organischen Carbonylverbindungen

gedachten Kupferoxid/Zinkoxid/ Aluminiumoxid-Katalysatoren durch den Zusatz von Cu-Pulver bzw. Zement zu verbessern zu suchen. Zumindest ist nicht ersichtlich, was den Fachmann davon abgehalten haben könnte.

Es ist somit nicht erkennbar, wie angesichts des gegebenen Standes der Technik für das beanspruchte Hydrierverfahren gemäß den Ansprüchen 1-7 eine erfinderischen Tätigkeit begründet werden könnte (Art. 33(3) PCT).

PCT/EP00/08195  
BASF Aktiengesellschaft

12. November 2001  
NAE19990226PC IB/RI/cl

### Neue Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Hydrierung einer mindestens eine Carbonylgruppe aufweisenden organischen Verbindung, bei dem die organische Verbindung in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Formkörper in Kontakt gebracht wird, der herstellbar ist gemäß einem Verfahren, in dem
- 10 (i) ein oxidisches Material, umfassend Kupferoxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid, bereitgestellt wird,
- (ii) dem oxidischen Material pulverförmiges metallisches Kupfer oder pulverförmiger Zement oder ein Gemisch davon zugegeben wird, und
- (iii) das aus (ii) resultierende Gemisch zu einem Formkörper verformt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Material
- (a) Kupferoxid mit einem Anteil im Bereich von  $60 \leq x \leq 80$ , vorzugsweise  $65 \leq x \leq 75$  Gew.-%,
- 20 (b) Zinkoxid mit einem Anteil im Bereich von  $15 \leq y \leq 35$ , vorzugsweise  $20 \leq y \leq 30$  Gew.-% und
- (c) Aluminiumoxid mit einem Anteil im Bereich von  $2 \leq z \leq 20$ , bevorzugt  $3 \leq z \leq 7$  Gew.-%,
- 25 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials nach Calcinierung, wobei gilt:  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , insbesondere  $95 \leq x + y + z \leq$

- 2 -

100, wobei Zement nicht dem oxidischen Material im obigen Sinne zugeordnet wird, umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige metallische Kupfer oder der pulverförmige Zement oder das Gemisch davon in einem Anteil im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des pulverförmigen Kupfers und des pulverförmigen Zements im Bereich von 0,1 bis 1000 µm liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß dem oxidischen Material oder dem aus (ii) resultierendem Gemisch Graphit in einem Anteil im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oxidischen Materials, zugegeben wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung eine Carbonsäure, ein Carbonsäureester, ein Carbonsäureanhydrid oder ein Lacton ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung Adipinsäure oder ein Adipinsäureester ist.